Fungizide Wirkstoffkombinationen

Die Erfindung betrifft Wirkstoffkombinationen, die aus dem bekannten 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-anilid) einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, dass 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-anilid) fungizide Eigenschaften besitzt (vgl. WO 99-024 413). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Ferner ist schon bekannt, dass zahlreiche Neonicotinyle, Carbamate, Pyrethroide und Phenylpyrazole zur Bekämpfung von Insekten eingesetzt werden können (vgl. EP-A 0 192 060, EP-A 0 580 553, Pesticide Manual, 11th Edition (1997) Nr. 109, 110, 172, 323 und 376 sowie DE-A 196 53 417). Die insektizide Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, eine ausgeprägte fungizide Wirksamkeit ist jedoch nicht vorhanden.

Es wurde nun gefunden, dass die neuen Wirkstoffkombinationen aus

3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-anilid)der Formel

und

15

10

(1) einem Neonicotinyl der Formel

(Thiacloprid)

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & &$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

(Nitenpyram)

(Dinotefuran)

5

oder

 $(\Pi-g)$

(Acetamiprid)

und/oder

(2) einem Carbamat der Formel

in welcher die Reste \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^2 die folgenden Bedeutungen haben:

(III-a)
$$R^1 = -S - N - CH_2 - CH_2 - CO - OCH_2 - CH_3$$

 $CH(CH_3)_2$

$$R^2 = CH_3$$

(Benfuracarb)

(III-b)
$$R^1 = -S - N - CO - O - (CH_2)_3 - CH_3$$

 CH_3

 $R^2 = CH_3$

(Furathiocarb)

(III-c)
$$R^1 = CH_3$$

$$R^2 = H$$

(Carbofuran)

oder

(III-d)
$$R^1 = -S-N[-(CH_2)_3-CH_3]_2$$

$$R^2 = -CH_3$$
 (Carbosulfan)

- 5 und/oder
 - (3) einem Phenyl-pyrazol-Derivat der Formel

$$F_3C$$
 N
 $SO-R^3$
 (IV)

in welcher der Rest R³ die folgende Bedeutung hat:

(IV-a)
$$R^3 = -CF_3$$

10 (Fipronil)

oder

(IV-b)
$$R^3 = C_2H_5$$
 (Ethiprole)

15 und/oder

(4) einem Pyrethroid der Formel

und/oder

(5) einem Pyrethroid-Derivat der Formel

$$H_3C_2O$$
 CH_2
 CH_3
 CH_3
 $CVI-a$

(Etofenprox)

oder

5

$$H_5C_2O$$
 Si
 CH_3
 CH_3

und/oder

(6) dem Dithiol-Derivat der Formel

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_2\text{-}S\text{-}CO\text{-}NH_2} \\ \mathsf{(CH_3)_2N\text{---}CH} \\ \mathsf{CH_2\text{-}S\text{-}CO\text{-}NH_2} \end{array}$$

(Cartap)

und/oder

10 (7) dem Triazin-Derivat der Formel

und/oder

(8) dem Macrolid mit dem Common Name Spinosad (IX), sehr gute fungizide Eigenschaften besitzen.

5. Überraschenderweise ist die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt also ein nicht vorhersehbarer, echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Das 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-anilid) der Formel (I) ist bekannt (vgl. WO 99-24 413).

- Die in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen neben dem Wirkstoff der Formel (I) vorhandenen Komponenten sind ebenfalls bekannt. Im einzelnen werden die Wirkstoffe in den folgenden Publikationen beschrieben:
 - (1) Verbindungen der Formel (II-a) bis (II-g)

EP-A 0 192 060

15 EP-A 0 235 725

EP-A 0 580 553

EP-A 0 376 279

Pesticide Manual, 11th Edition

(1997), Nr. 521

20 EP-A 0 649 845

Pesticide Manual, 11th Edition

(1997), Nr. 5

- (2) Verbindungen der Formeln (IIIa) bis (III-d)
 Pesticide Manual, 11th Edition
- 25 (1997), Nr. 58, Nr. 376, Nr. 109 und Nr. 110

-7-

- (3) Verbindungen der Formeln (IVa) und (IV-b) Pesticide Manual, 11th Edition (1997), Nr. 323 DE-A 196 53 417
- 5 (4) Verbindung der Formel (V)
 Pesticide Manual, 11th Edition
 (1997), Nr. 172
- (5) Verbindungen der Formeln (VI-a) und (VI-b)
 DE-A 3 117 510

 Pesticide Manual, 11th Edition
 (1997), Nr. 650
 - (6) Verbindung der Formel (VII)

 Pesticide Manual, 11th Edition

 (1997), Nr. 113
- 15 (7) Verbindung der Formel (VIII) EP-A 0 314 615
 - (8) Verbindung (IX) EP-A 0 375 316

25

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben dem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff von den Verbindungen der Gruppen (1) bis (8). Sie können darüber hinaus auch weitere fungizid oder insektizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im Allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil an Wirkstoff der Formel (I)

- 0,1 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 50 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (1),
- 1 bis 500 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 100 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (2),
- 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (3),

WO 2005/009131 PCT/EP2004/008073

0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (4),

- 8 -

0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (5),

1 bis 500 Gewichtsteile, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (6),

1 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 30 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (7),

5 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (8).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen sehr gute fungizide Eigenschaften und lassen sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes usw. einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich besonders gut zur Bekämpfung von Getreide- und Reiskrankheiten, wie Pyricularia, Cochliobolus, Leptosphaeria, Rhizoctonia, Septoria, Pyrenophora, Pseudocercosporella, Erysiphe, Puccinia und Fusarium, sowie zur Bekämpfung von Krankheiten im Weinbau, wie Uncinula, Plasmopara und Botrytis, und außerdem in dikotylen Kulturen zur Bekämpfung von Echten und Falschen Mehltaupilzen sowie Blattfleckenerregern.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können zur Blattapplikation oder auch als Beizmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

25

30

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaph-

5

10

15

20

25

thaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoffe, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Verbindungen (I) und (II) können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im Allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden und Herbiziden, sowie in Mischungen mit Düngemitteln oder Pflanzenwachstumsregulatoren.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

5 Fungizide:

10

15

20

25

30

35

2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Actinovate; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacrilisobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Boscalid; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1yl)-cycloheptanol; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate; Methyl-2-[[[cyclopropyl[(4-methoxyphenyl)imino]methyl]thio]methyl]-.alpha.-(methoxymethylene)-benzeneacetate; Methyl-2-[2-[3-(4-chloro-phenyl)-1-methyl-allylideneaminooxymethyl]-Metominostrobin; Metrafenone; phenyll-3-methoxy-acrylate: Metiram: Metsulfovax; Mildiomycin; monopotassium carbonate; Myclobutanil; Myclozolin; N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-formylamino-2-hydroxy-benzamide; N-(6-methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amine; Natamycin; Nitrothalisopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Penthiopyrad; Phosdiphen; Phthalide; Picobenzamid; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; - 11 -

Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propamosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Silthiofam; Simeconazole; Sodium tetrathiocarbonate; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tiadinil; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide; 1-(1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione; 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine; 2,4-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-ethylidene]-amino]-oxy]-methyl]-phenyl]-3H-1,2,3-triazol-3-one; 2-amino-4-methyl-Nphenyl-5-thiazolecarboxamide; 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-trichloro-2,6-pyridinedicarbonitrile; 3-[(3-Bromo-6-fluoro-2-methyl-1H-indol-15 1-yl)sulfonyl]-N,N-dimethyl-1H-1,2,4-triazole-1-sulfonamide;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxinecopper:

Bakterizide:

5

10

25

30

20 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbophenothion, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomopthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etoxazole, Etrimfos,

Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen),

20 Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,

Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,

25 Japonilure,

30

10

Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemetonmethyl,

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petro-leum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl,
 Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

WL-108477, WL-40027,

YI-5201, YI-5301, YI-5302,

XMC, Xylylcarb,

25 ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

WO 2005/009131 PCT/EP2004/008073 - 14 -

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreichen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Nassbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

5

10

15

20

25

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5 000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder ge-

10

15

20

25

30

35

gen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte. höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

- 15 -

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten. Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Tole- 16 -

ranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen behandelt werden. Die oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen.

Die gute fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der fungiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby ("Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15 (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

20 Wenn

5

- X den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m g/ha bedeutet,
- Y den Wirkungsgrad beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von n g/ha bedeutet und
- 25 E den Wirkungsgrad beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von m und n g/ha bedeutet,

dann ist

$$E=X+Y-\frac{X\cdot Y}{100}$$

Dabei wird der Wirkungsgrad in % ermittelt. Es bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Ist die tatsächliche fungizide Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muss der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad (E).

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel: 50 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration oder man verdünnt eine handelsübliche Formulierung von Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit Wasser auf die

10 gewünschte Konzentration.

> Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

> 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp. hordei bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen 15 Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor. 20

Tabelle 1

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %	
Bekannt; CI CI NH— N S II CN (I)	100 50	0 0	
Bekannt: CH ₂ NH NNO ₂ (II-a)	100	0	
(I) + (II-a) 1:1	100 + 100		gef. 26

^{*} Berechnet nach der Colby-Formel

Patentansprüche

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination, bestehend aus

3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-anilid) der Formel

und

5

10

(1) einem Neonicotinyl der Formel

$$CH_2$$
 N NH NO_2 $(II-a)$

(Imidacloprid)

(Thiacloprid)

$$CI$$
 S CH_2 N CH_3 N NO_2 (II-c)

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\$$

$$\begin{array}{c|c} CH_2 & NO_2 \\ \hline \\ CI & NH \end{array} CH_3 \\ \hline \\ CI-e) \end{array}$$

(Nitenpyram)

(Dinotefuran)

oder

$$CH_2$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

(Acetamiprid)

und/oder

5

(2) einem Carbamat der Formel

in welcher die Reste R¹ und R² die folgenden Bedeutungen haben:

(III-a)
$$R^1 = -S - N - CH_2 - CH_2 - CO - OCH_2 - CH_3$$

 $CH(CH_3)_2$

$$R^2 = CH_3$$

5

(Benfuracarb)

$$(III-b)$$
 $R^1 = -S - N - CO - O - (CH2)3 - CH3 $CH_3$$

$$R^2 = CH_3$$

(Furathiocarb)

(III-c)
$$R^1 = CH_3$$

 $R^2 = H$

(Carbofuran)

oder

(III-d)
$$R^1 = -S-N[-(CH_2)_3-CH_3]_2$$

$$R^2 = -CH_3$$

15

10

(Carbosulfan)

und/oder

(3) einem Phenyl-pyrazol-Derivat der Formel

$$F_3C$$
 N
 $SO-R^3$
 (IV)

in welcher der Rest R³ die folgende Bedeutung hat:

$$(IV-a) R^3 = -CF_3$$

(Fipronil)

5 oder

(IV-b)
$$R^3 = C_2H_5$$

(Ethiprole)

und/oder

(4) einem Pyrethroid der Formel

und/oder

10

(5) einem Pyrethroid-Derivat der Formel

$$H_3C_2O$$
 CH_2
 CH_3
 $CVI-a$

(Etofenprox)

oder

(Silafluofen)

und/oder

(6) dem Dithiol-Derivat der Formel

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_2\text{-}S\text{-}CO\text{-}NH_2} \\ \mathsf{(CH_3)_2N\text{---}CH} \\ \mathsf{CH_2\text{-}S\text{-}CO\text{-}NH_2} \end{array}$$

(Cartap)

- 5 und/oder
 - (7) dem Triazin-Derivat der Formel

und/oder

- (8) dem Macrolid mit dem Common Name Spinosad (IX),
- 10 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
 - 2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Wirkstoffkombinationen das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff der Formel (I) zu
 - Wirkstoff der Gruppe (1) zwischen 1:0,1 und 1:100 liegt,
 - Wirkstoff der Gruppe (2) zwischen 1:1 und 1:500 liegt,

5

- Wirkstoff der Gruppe (3) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (4) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (5) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (6) zwischen 1:1 und 1:500 liegt,
- Wirkstoff der Gruppe (7) zwischen 1:1 und 1:100 liegt und
- Wirkstoff der Gruppe (8) zwischen 1:0,5 und 1:50 liegt.
- 3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 auf die Pilze und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 4. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.
- Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.